

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-000946**

(43)Date of publication of application : **07.01.2000**

(51)Int.Cl. **B32B 27/36**

(21)Application number : **10-166685** (71)Applicant : **MITSUBISHI
POLYESTER FILM
COPP**

(22)Date of filing : **15.06.1998** (72)Inventor : **SATO YOSHIKI
MEGURO YOSHIO**

(54) **BIAXIALLY ORIENTED LAMINATED POLYESTER FILM**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a film capable of highly satisfying winding characteristics, running properties and electromagnetic conversion characteristics when used, for example, as a magnetic recording medium, excellent in slip properties at the time of the production of the film and the magnetic recording medium, excellent from an aspect preventing the generation of drop out and extremely reduced in the generation of a scratch or abrasion powder with good productivity in low cost.

SOLUTION: In a biaxially oriented laminated film wherein a polyester A layer is provided on at least the single surface of a polyester B layer, the polyester A layer contains 0.1–1.0 wt.% of particles (a) with an average particle size d1 of 0.1–0.7 μm and 0.001–0.5 wt.% of inorg. particles (b) with an average particle size d2 of 0.4–1.2 μm and Mohs hardness of 4.5 or less and the average particle sizes d1, d2 satisfy formula: $d1 \times 1.3 < d2 < d1 \times 2.0$.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-946

(P2000-946A)

(43) 公開日 平成12年1月7日 (2000.1.7)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

B 3 2 B 27/36

B 3 2 B 27/36

4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平10-166685

(22) 出願日 平成10年6月15日 (1998.6.15)

(71) 出願人 000108856

三菱化学ポリエステルフィルム株式会社
東京都港区芝四丁目2番3号

(72) 発明者 佐藤 嘉記

滋賀県坂田郡山東町井之口 347番地 ダ
イアホイルヘキスト株式会社中央研究所内

(72) 発明者 目黒 義男

滋賀県坂田郡山東町井之口 347番地 ダ
イアホイルヘキスト株式会社中央研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二軸配向積層ポリエステルフィルム

(57) 【要約】

【課題】 例えば磁気記録媒体として用いたときに、巻き特性、走行性および電磁変換特性を高度に満足でき、かつフィルム製造時および磁気記録媒体製造時のスリット性に優れ、ドロップアウト発生防止の点で優れ、擦り傷や摩耗粉の発生が極めて少ないフィルムを生産性良く、低コスト面で提供する。

【解決手段】 ポリエステルB層の少なくとも片面にポリエステルA層を有する二軸配向積層フィルムであって、ポリエステルA層が、平均粒径d1が0.1~0.7μmの粒子aを0.1~1.0重量%、平均粒径d2が0.4~1.2μmでかつモース硬度4.5以下の無機粒子bを0.001~0.5重量%含有し、平均粒径d1およびd2が下記式①を満足することを特徴とする二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【数1】

$$d1 \times 1.3 < d2 < d1 \times 2.0 \dots\dots\dots ①$$

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエステル B 層の少なくとも片面にポリエステル A 層を有する二軸配向積層フィルムであって、ポリエステル A 層が、平均粒径 d_1 が $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の粒子 a を $0.1 \sim 1.0$ 重量%、平均粒径 d_2 が $0.4 \sim 1.2 \mu\text{m}$ でかつモース硬度 4.5 以下の無機粒子 b を $0.001 \sim 0.5$ 重量%含有し、平均粒径 d_1 および d_2 が下記式①を満足することを特徴とする二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【数 1】

$$d_1 \times 1.3 < d_2 < d_1 \times 2.0 \quad \cdots \cdots \textcircled{1}$$

【請求項 2】 ポリエステル A 層が、モース硬度が 7 以上でかつ平均一次粒径が $0.3 \mu\text{m}$ 以下の粒子 c を $0.01 \sim 1.0$ 重量%の範囲で粒子 a および無機粒子 b と同時に含有することを特徴とする請求項 1 記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項 3】 粒子 a と無機粒子 b の少なくとも 1 種が炭酸カルシウムであって、無機粒子 b の粒径分布値 (d_{25}/d_{75}) が $1.0 \sim 2.0$ であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項 4】 非接触式表面粗度計にて測定したポリエステル A 層表面の自乗平均平方根粗さ (RMS) が $15 \sim 30 \text{ nm}$ 、P-V 値が $200 \sim 400 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項 5】 ポリエステル B 層の片面にポリエステル A 層を積層し、反対面に、ポリエステル A 層と同じポリエステル組成物からなるポリエステル C 層を設け、ポリエステル C 層の厚み t_C がポリエステル A 層の厚み t_A の $0.1 \sim 0.7$ 倍であり、非接触式表面粗度計にて測定したポリエステル A 層表面とポリエステル C 層表面の自乗平均平方根粗さ (それぞれ RMSA、RMSC) の差の絶対値が $2 \sim 10 \text{ nm}$ の範囲であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二軸配向積層ポリエステルフィルムに関する。詳しくは、本発明は、高品質磁気記録媒体用ベースフィルムとして、磁気記録媒体としての走行性および電磁変換特性を高度に満足し、耐削れ性に優れかつドロップアウト発生防止の点で優れた二軸配向積層ポリエステルフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】二軸配向ポリエステルフィルムは、各種の特性を高度にバランス良く有し、コストパフォーマンスの点で優れるため、産業用資材として広く用いられている。ポリエステルフィルムの数多い用途の中でも、特に磁気テープ用途において近年、磁気テープの高品質化

のためにベースフィルムに対する要求特性がますます高度になってきている。すなわち、電磁変換特性を向上させるためフィルム表面が平坦であることが強く望まれ、特にドロップアウトの原因となるような粗大突起が存在しないことが必須の条件になっている。一方、磁気記録媒体の走行性を高めるため、フィルム表面を適度に粗面化し、フィルムの摩擦係数を低くすることも必要である。

【0003】一方、フィルムを加工する工程においては、磁気記録媒体製造時の磁性層塗布工程やカレンダー工程、巻取り工程等において、ロールやガイドとの接触によりフィルム表面が削り取られ、その傷が原因で電磁変換特性が悪化したり、削れ粉がドロップアウトの原因になるという問題がある。また、特に最近ビデオソフトの普及に伴い、ソフトビデオテープ生産性向上のため高速ダビング装置が使用されるようになり、かかる高速ダビング装置を使用する場合、磁気テープ、ひいては磁気テープ用ベースフィルムに高度な品質が要求されるようになった。すなわち、ダビング時のテープの走行速度は、通常のビデオ再生時の走行よりも高速であるため、従来の磁気テープにおける走行性向上とは異なる設計が必要になる。例えば、高速走行時の走行安定性が良好で蛇行を起こさないこと、また走行時に磁気テープが削れて、その削れ粉の影響でドロップアウト等の問題を起こさないこと、すなわち高度な耐削れ性等が要求されている。これらの品質の厳しい要求に加え、コスト低減の要求も強く、ベースフィルム生産性が良好であることも必須である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記実情に鑑みなされたものであって、その解決課題は、例えば磁気記録媒体として用いたときに、巻き特性、走行性および電磁変換特性を高度に満足でき、かつフィルム製造時および磁気記録媒体製造時のスリット性に優れ、ドロップアウト発生防止の点で優れ、擦り傷や摩耗粉の発生が極めて少ないフィルムを生産性良く、低コスト面で提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、特定の組み合わせの粒子を含有する積層フィルムが優れた特性を有することを見だし、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の要旨は、ポリエステル B 層の少なくとも片面にポリエステル A 層を有する二軸配向積層フィルムであって、ポリエステル A 層が、平均粒径 d_1 が $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の粒子 a を $0.1 \sim 1.0$ 重量%、平均粒径 d_2 が $0.4 \sim 1.2 \mu\text{m}$ でかつモース硬度 4.5 以下の無機粒子 b を $0.001 \sim 0.5$ 重量%含有し、平均粒径 d_1 および d_2 が下記式①を満足することを特徴とする二軸配向積層ポリエステルフィルムに存する。

【0006】

【数2】

$$d1 \times 1.3 < d2 < d1 \times 2.0 \quad \cdots \cdots \textcircled{1}$$

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明にいう積層フィルムとして、全ての層が押出機の口金から共熔融押出しされる、いわゆる共押出法により押し出されたものを、延伸および熱処理されたものが挙げられる。以下、積層フィルムとして、共押出3層フィルムについて説明するが、本発明の要旨を越えない限り、本発明は共押出3層フィルムに限定されず、4層またはそれ以上の多層であってもよい。例えば、B層の両面にA層を積層する場合に、B層を2層または3層構造とし、フィルム全体として4層または5層のフィルムにするという形態も採用できる。

【0008】本発明の積層フィルムの各層を構成するポリエステルとは、芳香族ジカルボン酸またはそのエステルとグリコールとを主たる出発原料として得られるポリエステルであり、繰り返し構造単位の80%以上がエチレンテレフタレート単位またはエチレン-2,6-ナフタレート単位を有するポリエステルを指す。そして、上記の範囲内であれば、他の第三成分を含有していてもよい。

【0009】芳香族ジカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸および2,6-ナフタレンジカルボン酸以外に、例えば、イソフタル酸、フタル酸、アジピン酸、セバシン酸、オキシカルボン酸（例えば、p-オキシエトキシ安息香酸等）等を用いることができる。グリコール成分としては、エチレングリコール以外に、例えば、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール等の一種または二種以上を用いることができる。

【0010】本発明の積層フィルムにおいて、少なくとも片側の表層を形成する層であるポリエステルA層は、特定粒径の粒子を特定量含有する必要がある。粒子の例としては、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、シリカ、カオリン、タルク、二酸化チタン、アルミナ、硫酸バリウム、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、ゼオライト、硫化モリブデン等の無機粒子、架橋高分子粒子、シュウ酸カルシウム等の有機粒子、およびポリエステル重合時に生成させる、いわゆる析出粒子を挙げることができる。

【0011】ポリエステルA層は、少なくとも2種類の粒子aおよびbを含有するが、ここで言う2種類とは、粒子種が異なってもよく、同じ粒子種で平均粒径が異なる組み合わせを用いてもよい。本発明の要件を満たす2種類の粒子のうち少なくとも1種類は炭酸カルシウムであることが好ましく、特に粒子bが炭酸カルシウムであることが好ましく、2種類の粒子ともに炭酸カルシ

ウムであることがさらに好ましい。炭酸カルシウム粒子を用いた場合、本発明の効果が遺憾なく発揮される。すなわち、炭酸カルシウム粒子はポリエステルとの親和性が良好で、フィルム走行時やスリット時に脱落する問題がなく、フィルム表面に効果的な突起を形成することができ、しかも粒子が硬すぎて接触するフィルム表面に傷をつける等の問題がないという点で優れている。炭酸カルシウムの中でも、合成法により製造された粒子が好ましい。

【0012】また、粒子aとして、架橋高分子粒子も好ましく使用できる。架橋高分子粒子もポリエステルとの親和性が良好であり、脱落が起こりにくいため好ましい。ポリエステルA層が含有する粒子aの平均粒径d1の下限は0.1μm、好ましくは0.2μmであり、上限は0.7μm、好ましくは0.6μm、さらに好ましくは0.5μmである。粒子aの含有量c1の下限は0.1重量%、好ましくは0.3重量%であり、上限は1.0重量%、好ましくは0.8重量%、さらに好ましくは0.7重量%である。一方、粒子bの平均粒径d2の下限は0.4μm、好ましくは0.5μmであり、上限は1.2μm、好ましくは1.0μm、さらに好ましくは0.8μmである。粒子bの含有量c2の下限は0.001重量%、好ましくは0.01重量%、上限は0.5重量%、好ましくは0.3重量%、さらに好ましくは0.1重量%である。

【0013】粒子aが小さすぎたり含有量が不足したりすると、フィルムの滑り性が不足し、フィルム生産時や加工時の生産性が低下したり、磁気テープの走行性が不足したりする問題が発生する。粒子bが小さすぎたり含有量が不足したりすると、磁気テープの巻き特性が悪化する問題や、加工時や磁気テープ使用時の走行において蛇行の問題が発生することがある。一方、粒子aあるいは粒子bが大きすぎたり含有量が多すぎたりする場合は、粗大粒子や凝集粒子により粗大突起が発生して、磁気テープの電磁変換特性が悪化する問題や、フィルムのスリット性悪化あるいは粒子の脱落により、磁気テープのドロップアウトが増加する問題が発生する。さらに本発明においては、平均粒径d1およびd2が下記式①を満足する場合、特に高度な耐摩耗性と巻き特性を得ることができる。

【0014】

【数3】

$$d1 \times 1.3 < d2 < d1 \times 2.0 \quad \cdots \cdots \textcircled{1}$$

【0015】 $d1 \times 1.3 \geq d2$ の場合、フィルムの巻き特性を満足することが困難となる。すなわち、必要な高さを有する突起数が不十分となるため、フィルムが巻きずれを起こしやすくなる。一方、 $d1 \times 2.0 \leq d2$ の場合は、フィルム走行時、大きな突起に力がかかるため、粒子の脱落が起こりやすくなり、その結果、耐摩耗性が悪化する。

【0016】また、用いる粒子の粒度分布はシャープなものが好ましい。具体的には、粒度分布のシャープさを表す指標である粒度分布値が1.0～2.0、さらには1.0～1.8のものが好ましい。なお、ここで粒度分布値とは、 d_{25}/d_{75} (d_{25} 、 d_{75} は、粒子群の積算体積を大粒子側から計測し、それぞれ総体積の25%、75%に相当する粒径(μm)を示す)により定義される値である。すなわち、磁気記録媒体用として使用したときの電磁変換特性を高め、かつドロップアウトを防止するために、粗大粒子を存在させないことが好ましく、そのために粒度分布がシャープな粒子を用いることが好ましい。特に粒径が大きい粒子bについては、かかるシャープな粒度分布を有するものが好ましい。かかる粒度分布値が2.0を超えると、得られるフィルムに粗大突起が生成したり、粒子の脱落が起こって、電磁変換特性が悪化することがある。

【0017】本発明においては粒子b、すなわち大きい粒径を有する粒子は、そのモース硬度が4.5以下の無機粒子である。モース硬度が4.5を超えると、粒子の脱落が起こりやすくなったり、フィルム表面に傷をつける問題や、スリット性の悪化が起こる。さらに、本発明においては、フィルムの耐摩耗性や耐擦傷性を向上するため、モース硬度が7以上の粒子cをポリエステルA層に配合することが好ましい。粒子cは、一次粒径が0.3 μm 以下、さらには0.1 μm 以下であることが好ましい。モース硬度が7以上の無機粒子としては、アルミナ、シリコンカーバイド、バナジウムカーバイド、チタンカーバイド、ボロンカーバイド等を挙げることができる。これらの中では、工業的に入手が容易であり、かつ耐擦傷性向上の効果が大きいアルミナが好ましく、その中でも δ 型アルミナおよび γ 型のアルミナが特に好ましい。モース硬度が7以上の無機粒子は、必要に応じて2種以上併用してもよい。

【0018】かかるアルミナ粒子の製造法としては、例えば熱分解法、すなわち無水塩化アルミニウムを原料として火焰加水分解させる方法、あるいはアンモニウム明ばん熱分解法、すなわち水酸化アルミニウムを原料として硫酸と反応させて硫酸アルミニウムとした後、硫酸アンモニウムと反応させてアンモニウム明ばんとして焼成する方法等を挙げることができる。これらの方法により得られるアルミナの一次粒径は、通常、5～40nmの範囲にあるが、しばしば0.5 μm を超える凝集体を形成しているので、適度に解砕して使用することが望ましい。本発明で使用する場合、多少凝集した二次粒子となってもよいが、見掛け上の平均粒径は0.5 μm 以下が好ましく、0.2 μm 以下が特に好ましい。

【0019】本発明においては、モース硬度7以上の粒子の含有量は、積層フィルム全体に対して、好ましくは0.5重量%以下、さらに好ましくは0.3重量%以下である。含有量が0.5重量%を超える場合は、フィル

ムの製造および磁気テープ加工工程のスリット工程において、切断刃の損傷の度合いが大きくなり、フィルムの製造時および磁気テープ加工工程時に切断刃の取り替え頻度が多くなる傾向がある。

【0020】また、フィルム製造時に発生する再生原料を利用する等の理由で、ポリエステルB層中に粒子を配合することがあるが、ポリエステルB層中の粒子の含有量はポリエステルA層中の含有量よりも少ないことが好ましく、かつ全フィルムに対する粒子の含有量が1.0重量%以下、さらには0.5重量%以下であることが望ましい。全フィルムに対する粒子の含有量が1.0重量%を超えると、本発明のフィルムの一つの特徴である優れたスリット性が得られなくなる恐れがある。

【0021】本発明のフィルムを構成する、粒子を含むポリエステルの製造に際して、粒子はポリエステルの合成反応中に添加してもポリエステルの直接添加してもよい。合成反応中に添加する場合は、粒子をエチレングリコール等に分散させたスラリーとして、ポリエステル合成の任意の段階で添加する方法が好ましい。一方、ポリエステルの直接添加する場合は、乾燥した粒子として、または水あるいは沸点が200℃以下の有機溶媒中に分散したスラリーとして、2軸混練押出機を用いてポリエステルの添加混合する方法が好ましい。なお、添加する粒子は、必要に応じ、事前に解砕、分散、分級、濾過等の処理を施しておいてもよい。

【0022】粒子の含有量を調節する方法としては、上記した方法で高濃度に粒子を含有するマスター原料を作っておき、それを製膜時に、実質的に粒子を含有しない原料で希釈して粒子含有量を調節する方法が有効である。かくして得られる本発明のフィルムのポリエステルのA層表面の非接触式表面粗度計にて測定した自乗平均平方根粗さ(RMS)が15～30nm、P-V値が200～400nmであることが、高度な電磁変換特性を得るために好ましい。RMSが30nmを超えたり、P-V値が400nmを超える場合は、高度な電磁変換特性が得られなかったり、ドロップアウトが増加する問題が発生することがある。一方、RMSが15nm未満では、磁気テープの走行性が不足する傾向がある。また、P-V値が200nm未満では、磁気テープの巻取り性が低下し、テープの巻きずれが発生することがある。RMSは好ましくは15～25nmの範囲であり、P-V値は好ましくは230～350nmである。

【0023】ポリエステルA層はフィルムの片側であってもよいし、両側にあってよい。ポリエステルA層の反対側にポリエステルA層と異なる組成物からなるC層を設けてもよい。本発明においては、ポリエステルA層と反対側の面に、ポリエステルA層と同じポリエステル組成物からなり、厚さの異なるポリエステルC層を設け、粗度の異なる表面を表裏に有するフィルムとすれば、磁気記録媒体の電磁変換特性と走行性を同時に高度

に満足することができ好ましい。また、かかる方法で表裏異なる表面粗度のフィルムを製造することは、製造工程の単純化が可能で、コスト的にも有利となり、表面粗度等の物性の調節も容易となる。

【0024】ここでポリエステルC層の厚み t_C は、A層厚み t_A の0.1~0.7倍、さらには0.2~0.5倍の範囲が望ましい。 t_C/t_A が0.7を超えると、本発明の効果を享受できるほど表面粗度の表裏差が得られないことがある。一方、 t_C/t_A が0.1未満では、C層の厚みが薄くなり過ぎて、走行性が不良になったり、耐摩耗性が不足する問題が発生することがある。また、A層が厚くなりすぎてコスト低減のメリットが低くなる。

【0025】ポリエステルA層表面の自乗平均平方根粗さ RMS_A と、C層表面の自乗平均平方根粗さ RMS_C との差は、好ましくは2~10nmの範囲、さらに好ましくは2~9nm、特に好ましくは3~8nmの範囲である。層厚みの差のみで RMS の差を10nmを超える範囲とすることは、厚みの差を大きくしなければならいので、上記と同様の問題が発生する。また、 RMS の差が2nm未満では、電磁変換特性、走行性、巻き特性を同時に高度に満足することができないことがある。

【0026】C層表面の自乗平均平方根粗さ RMS_C は、好ましくは10~25nm、さらに好ましくは13~20nmである。 RMS_C が10nm未満では、磁気テープとして使用する際の走行性が不十分となることや、磁気テープの巻き特性が不足することがある。一方、25nmを超えると、磁性層が粗面化して、電磁変換特性を悪化させることがある。

【0027】A層表面とC層表面との $P-V$ 値（それぞれ $P-V_A$ 、 $P-V_C$ ）の差は、通常0~100nm、好ましくは5~50nmの範囲である。 $P-V$ 値の差が100nmを超える場合は、フィルムの耐摩耗性が満足されなくなる。本発明のフィルムのポリエステルB層は、フィルム全厚みの40%以上を占めることが好ましく、60%以上がさらに好ましい。ポリエステルB層は、粒子を含有していてもよいし、含有しなくてもよい。B層が単一層である場合、A層中の粒子aの平均粒径 d_2 の1.5倍以上の平均粒径を有する粒子を、0.05重量%以下、さらには0.01重量%以下、特に含有しないことが望ましい。B層中に大きな粒子が存在すると、A層表面の粗大突起発生の原因となり、磁気テープの電磁変換特性悪化を招くことがある。

【0028】また、B層自身が2層以上の積層構造であってもよい。B層を積層構造とする利点として、例えば以下の点がある。すなわち、原料コスト低減のためにB層に安価な原料、例えば上記のようなフィルム再生原料、あるいは成形品から得られる再生ポリエステル原料を配合することが有利である。かかる安価なポリエステル原料は、大きな粒子が存在したり、また塗布層を有す

るフィルムの再生原料を使用する場合、塗布剤に起因するゲル化物等の異物が存在し、得られるフィルムの表面性状に影響を与えることがある。そのような影響を防止するために、かかる原料からなる層の外側に大きな粒子を含有しない原料からなる層を積層して、表面性状への影響を防止することが有効である。

【0029】ポリエステルA層では厚みが不足して、ここでいう外側の層としては不十分である場合、B層自身を3層構造として、その内層を大粒子等を含有する可能性のある原料からなる層とすることができる。これによりA層を構成する原料として広範囲のものを使用することができるため、コスト的なメリットが大きくなる。本発明のフィルムのB層を構成するポリエステルの極限粘度は、通常0.600未満、好ましくは0.580未満、さらに好ましくは0.570未満である。極限粘度が0.600以上では、フィルムのスリット性が悪化する傾向がある。

【0030】B層の極限粘度の下限は、フィルムの生産性の点から、通常0.450、好ましくは0.480、さらに好ましくは0.500である。A層の極限粘度にもよるが、B層の極限粘度が0.450未満では、フィルム生産時に破断が頻発するようになり、生産性が低下する傾向がある。さらに、B層の極限粘度は表層を構成するポリエステルの極限粘度より0.02以上低いこと、言い換えると、A層の極限粘度はB層の極限粘度よりも0.02以上、さらには0.03以上高いことが好ましい。表面層の極限粘度が低くなると、フィルムの耐削れ性が悪化する傾向がある。

【0031】A層の極限粘度は、好ましくは0.570以上、さらに好ましくは0.580以上、特に好ましくは0.600以上である。本発明のフィルムは、幅方向のヤング率が通常5.5GPa以上、好ましくは5.8GPa以上、さらに好ましくは6.0GPa以上であり、かつ幅方向の引張り破断伸度が100%以下、好ましくは90%以下である場合、特にスリット性に優れ、磁気テープのベースフィルムとして適したものとなる。かかるスリット性が不足すると、磁気テープ製造時の生産性が低下したり、スリット時に発生する異物が原因で磁気テープのドロップアウト特性が悪化する問題が発生する。幅方向の引張り破断伸度の下限は好ましくは50%、さらには60%である。またヤング率の上限は10GPa、好ましくは8.0GPaである。引張り破断伸度が低すぎたり、ヤング率が高すぎる場合は、フィルム製造時の生産性が悪化することになる。

【0032】スリット性をさらに高度に満足するため、引張り破断伸度の長手方向/幅方向の比を1.1以上、さらには1.2以上、特に1.3以上とすることが好ましい。また、かかる比の上限は通常2.0、好ましくは1.8である。一方、長手方向のヤング率は4.0GPa以上、さらには4.3GPa以上、特に4.5GPa

a 以上であることが好ましい。長手方向のヤング率が不足すると、磁気テープとして使用時にフィルムの伸びが起り、電磁変換特性、特にスキュー特性が悪化する傾向がある。

【0033】本発明において、積層フィルムを得る方法としては、共押出法が好ましく用いられる。以下、共押出法による例について説明する。それぞれの層を構成するポリエステル原料を、共押出積層用押出装置に供給する。すなわち、2 または 3 台以上の押出機、3 層以上のマルチマニホールドまたはフィードブロックを用いて積層し、スリット状のダイから 3 層以上の熔融シートとして押し出す。その際、それぞれの層の厚みはメルトラインに設置したギヤポンプ等の定量フィーダーによるポリマーの流量の調整により設定することができる。次に、ダイから押し出された熔融シートを、回転冷却ドラム上でガラス転移温度以下の温度になるように急冷固化し、実質的に非晶状態の未配向シートを得る。この場合、シートの平面性を向上させるため、シートと回転冷却ドラムとの密着性を高めることが好ましく、本発明においては静電印加密着法および／または液体塗布密着法が好ましく採用される。

【0034】本発明においてはこのようにして得られたシートを 2 軸方向に延伸してフィルム化する。延伸条件について具体的に述べると、前記未延伸シートを好ましくは 70～150℃、さらに好ましくは 75～130℃の温度範囲で、まず一方にロールもしくはテンター方式の延伸機により 3.0～7 倍、好ましくは 3.2～6 倍に延伸する。次に一段目と直交する方向に、好ましくは 75～150℃、さらに好ましくは 80～140℃の温度範囲で 3.2～7 倍、好ましくは 3.5～6 倍に延伸を行い、2 軸に配向したフィルムを得る。なお、一方の延伸を 2 段階以上で行う方法も用いることができるが、その場合も最終的な延伸倍率が上記した範囲に入ることが望ましい。また、前記未延伸シートを面積倍率が 10～40 倍になるように同時二軸延伸することも可能である。

【0035】かくして得られたフィルムを 150～250℃で、30%以内の伸長、制限収縮、または定長下で 1 秒～5 分間熱処理する。二軸延伸した後、さらに 110℃～180℃の温度で縦方向に 1.05～2.5 倍再延伸を行い、次いで熱処理する方法も採り得る。この際、再縦延伸前熱固定、再縦延伸後縦弛緩、再縦延伸前または後微小倍率縦延伸等の手法を適宜採用も可能である。また、同様に横方向に再延伸を行ってもよい。また、必要に応じて製膜工程内で各種の表面処理等を実施しても構わない。

【0036】また、本発明のフィルムは、特に磁気記録媒体用として使用する場合、磁性層との接着性を高めるため、フィルム表面に塗布層を設けてもよい。塗布層は、フィルム製造工程内で設けてもよいし、フィルム製

造後に塗布してもよい。特に塗布厚みの均一性や、生産効率の点で、フィルム製造工程の縦方向延伸後、横延伸工程の前に塗布する方法が好ましい。

【0037】塗布剤の例としては、磁性層との接着性に優れる、ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリウレタンなどの樹脂およびこれらの樹脂の共重合体や混合体などを挙げることができるが、これらに限定されるわけではない。これらの中で最も好ましい塗布剤樹脂は、ポリエステル系樹脂である。また、フィルムのブロッキングによる取り扱い性低下を防止するため、塗布層中に架橋成分を配合することが好ましい。架橋成分としては、エポキシ系、メラミン系、イソシアネート系、アジリジン系、オキサゾリン系等の架橋剤が使用できる。

【0038】本発明で用いる塗布剤は、水を媒体とする塗布剤であることが望ましい。水を媒体とする場合は、界面活性剤などによって強制分散化した塗布剤であってもよいが、好ましくはポリエーテル類のような親水性のノニオン成分や、四級アンモニウム塩のようなカチオン性基を有する自己分散型塗布剤であり、さらに好ましくは、アニオン性基を有する水溶性または水分散性樹脂塗布剤である。

【0039】特に高速ダビング装置に使用されるビデオパンケーキ用の磁気記録媒体ベースフィルムとして使用される場合は、かかる易接着処理を施し、磁性層の剥離を防止することが品質を高めるために有効である。なお、本発明においては、製膜に供するポリエステル全量に対し、10 重量%程度以下の他のポリマー（例えばポリエチレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアミド、ポリイミド等）を含有させることができる。また、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、潤滑剤、染料、顔料等の添加剤を配合してもよい。

【0040】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。なお、実施例における種々の物性および特性の測定方法、定義は下記のとおりである。実施例および比較例中「部」とあるは「重量部」を示す。

【0041】(1) 平均粒径および粒度分布値
球状の粒子のように、粒径および形状が均一な粒子の場合は、平均粒径を電子顕微鏡による写真法にて測定した。すなわち、約 1000 個の粒子の粒径を測定して大粒子側から体積を積算し、総体積に対し 25% の点の粒径を d_{25} 、50% の点を d_{50} 、75% の点を d_{75} とし、 d_{50} を平均粒径、 d_{25} と d_{75} との比 (d_{25}/d_{75}) を粒度分布値とした。その他の粒子については島津製作所製

遠心沈降式粒度分布測定装置 (SA-CP3 型) で測定した等価球形分布における積算体積分率 50% の粒径を平均粒径 d_{50} とした。また、大粒子側から積算して重量分率 25% の点の直径と重量分率 75% の点の直径の比 d_{25}/d_{75} 値を粒度分布値とした。

【0042】 (2) ポリマーの極限粘度 $[\eta]$ (dl/g)

ポリマー 1 g をフェノール/テトラクロロエタン = 50/50 (重量比) の混合溶媒 100 ml 中に溶解し、30℃ で測定した。

(3) フィルムの層厚み

透過型電子顕微鏡 (TEM) によるフィルム断面の観察にて行った。すなわち、フィルムサンプルの小片を、エポキシ樹脂に硬化剤、加速剤を配合した樹脂に包埋処理し、ウルトラミクロトームにて厚み約 200 nm の切片を作成し、観察用サンプルとした。得られたサンプルを日立 (株) 製透過型電子顕微鏡 H-9000 を用いて断面の顕微鏡写真を撮影し、表層の厚みを測定した。ただし、加速電圧は 300 kV、倍率は最表層厚みに応じ、1 万倍～10 万倍の範囲で設定した。厚み測定は 50 点行い、測定値の厚い方から 10 点、薄い方から 10 点を削除して 30 点を平均して測定値とした。

【0043】 (4) 自乗平均平方根粗さ (RMS) および P-V 値

マイクロマップ社製、2 光束干渉式 (対物レンズ 20 倍) 非接触表面形状計測システム (Micromap 512) を用いて RMS、P-V 値を測定した。測定は、50 視野計測を行い、その平均値を算出した。

(5) フィルムのヤング率 (GPa)

(株) インテスコ製引張り試験機インテスコモデル 2001 型を用いて、温度 23℃、湿度 50% RH に調節された室内において、長さ (チャック間) 300 mm、幅 20 mm の試料フィルムを、10%/分の歪み速度で引張り、引張り応力-歪み曲線の初期の直線部分を用いて次の式によって計算した。

【0044】

【数 4】 $E = \Delta \sigma / \Delta \varepsilon$

(上記式中、E はヤング率 (GPa)、 $\Delta \sigma$ は直線上の 2 点間の元の平均断面積による応力差 (GPa)、 $\Delta \varepsilon$ は上記 2 点間の歪み差/初期長さ (—) である)

【0045】 (6) 引張り破断伸度 (%)

(株) インテスコ製引張り試験機インテスコモデル 2001 型を用いて、温度 23℃、湿度 50% RH に調節された室内において、長さ (チャック間) 50 mm、幅 15 mm の試料フィルムを、200 mm/分の歪み速度で引張り、引張り応力-歪み曲線より次の式によって計算した。

【0046】

【数 5】

$$LB = \frac{(L - L_0)}{L_0} \times 100$$

(上記式中、LB は引張り破断伸度 (%), L は破断時のフィルム長さ (mm)、 L_0 は元のフィルム長さ (mm) である)

【0047】 (7) 摩耗特性

幅 10 mm のポリエステルフィルムを 200 m 長さにならして固定ピン (直径 6 mm、材質 SUS 420-J2、仕上げ 0.2 S) に接触させながら走行させ、固定ピンに付着した摩耗粉の量を目視評価し、下記の 4 ランクに分けた。なお、フィルムの走行速度は 11.4 m/分とし、初期張力を 300 g、フィルムと固定ピンとの巻き付け角を 125° とした。

【0048】

【表 1】

A: 付着がまったく認められない

B: 付着が極く僅か認められるが実用上は問題ない

C: 付着量やや多く、長時間使用すると問題となる

D: 付着量が多く実用上使用し難い

【0049】 (8) スリット性

フィルムをスリット刃にて 1000 m スリットした後、顕微鏡にて刃を観察した。刃の損傷状況により以下のように評価した。

【0050】

【表 2】

—

A: 損傷はほとんど認められない

B: 損傷が僅かに認められるが実用上は問題ない

C: 損傷がやや大きく、長時間使用すると問題となる

D: 損傷が大きく実用上使用し難い

—

【0051】 スリット性が悪い場合は、フィルム製造時に刃の交換を頻繁に行わなければならない。また、スリット性は、磁気テープ特性の中のドロップアウトによっても評価される。すなわち、スリット性が不良の場合はドロップアウトが増加してしまうことがある。

【0052】 (9) 磁気テープ特性

磁性微粉末 200 部、ポリウレタン樹脂 30 部、ニトロセルロース 10 部、塩化ビニル-酢酸セルロース共重合体 10 部、レシチン 5 部、シクロヘキサノン 100 部、メチルイソブチルケトン 100 部、およびメチルエチルケトン 300 部をボールミルにて 48 時間混合分散後、ポリイソシアネート化合物 5 部を加えて磁性塗料とし、これをポリエステルフィルムの C 層表面 (A/B/A 積層、および A 層単層の場合は A 層表面) に塗布し、塗料

が十分乾燥固化する前に磁気配向させた後乾燥し、 $2\mu\text{m}$ の膜厚の磁性層を形成した。

【0053】次いで、この塗布フィルムを、鏡面仕上げの金属ロールとポリエステル系複合樹脂ロールとから構成されているスーパーカレンダーを用い、カレンダー処理を行った。次いで、カレンダー処理後のテープを1/2インチ幅にスリットし、松下電気製NV-3700型ビデオデッキにより、常速にて下記の磁気テープ特性を評価した。

【0054】①電磁変換特性（VTRヘッド出力）
シンクロスコープにより測定周波数が4メガヘルツにおける初期のVTRヘッド出力を測定し、基準テープ（ハイグレードタイプビデオテープ市販品）と比較し、下に示すランク別に評価を行った。

【0055】

【表3】

A：基準テープと同等である
B：基準テープよりやや劣る
C：明らかに基準テープより劣り、実用に耐えない

【0056】②ドロップアウト

4. 4メガヘルツの信号を記録したビデオテープを再生し、大倉インダストリー（株）ドロップアウトカウンターでドロップアウト数を約20分間測定し、良好なものをA、不良であり実用に耐えないものをC、AおよびC

A：走行中のテープの走行位置の外れが規定位置から0.5mm未満である
B：走行中のテープの走行位置の外れが規定位置から0.5mm以上2mm未満である
C：走行中のテープの走行位置が規定位置から2mm以上外れる

【0061】実施例1～6および比較例1～8

【ポリエステルの製造】ジメチルテレフタレート100部、エチレングリコール60部および酢酸マグネシウム4水塩0.09部を反応器にとり、加熱昇温するとともにメタノールを留去してエステル交換反応を行い、反応開始から4時間を要して230℃まで昇温し、実質的にエステル交換反応を終了した。次いで、平均粒径0.41 μm 、粒径分布値1.55の合成炭酸カルシウム粒子のエチレングリコールスラリーを添加した。スラリー添加後、さらにリン酸0.03部、三酸化アンチモン0.04部を加え、徐々に反応系を減圧とし、温度を高めて重縮合反応を4時間行い、極限粘度0.62のポリエステルを得た。合成炭酸カルシウム粒子の含有量は1.0重量%であった。

【0062】また、上記の合成炭酸カルシウム粒子の代わりに、あらかじめ解砕、分級、濾過した一次粒径0.02 μm の δ -アルミナ粒子1.5部をエチレングリコールスラリーとして添加した以外は、上記と同様にエス

テルの中間的状況をBとした。

【0057】(10)耐擦傷性

幅1/2インチにスリットした磁気テープを直径6mmの硬質クロムメッキ金属ピン（仕上げ3S）にフィルムを巻きつけ角135°、走行速度4m/min、張力50gで磁気テープのベースフィルム面を1回擦過させた。次に擦過面にアルミニウムを約50nm厚となるよう真空蒸着し、傷の量を目視により観察し、下記判定を行った。

【0058】

【表4】

ランク1：傷の量が極めて多い
ランク2：傷の量が多い
ランク3：傷の量が2、4の中間
ランク4：傷の量が少ない
ランク5：傷が付かない

【0059】(11)走行性

市販のVHS方式VTRを用い、巻き出し側のバックテンションをゼロにして、ビデオテープを180分間走行させた。ヘッドシリンダーの直前のピンで、ビデオテープの走行状態を観察し、下記判定を行った。

【0060】

【表5】

テル交換反応、重縮合反応を行い、極限粘度0.62のポリエステルを得た。また、上記の合成炭酸カルシウム粒子を添加しない以外は、上記と同様にエステル交換反応、重縮合反応を行い、実質的に不活性粒子を含まない極限粘度0.63のポリエステル、および極限粘度0.59のポリエステルを得た。さらに、別途、下記表1に示す平均粒径、および粒径分布値を有する合成炭酸カルシウム粒子あるいは架橋高分子粒子1.0部をエチレングリコールスラリーとして添加した以外は、上記と同様にエステル交換反応、重縮合反応を行い、極限粘度0.62の各種ポリエステル原料を得た。粒子を含有するポリエステルの内部を顕微鏡で観察したところ、粒子が均一に分散していることが確認された。

【0063】また、上記粒子添加量で不足する場合は、粒子をポリエステル溶融押出時に添加した高濃度マスターバッチを作成して使用した。なお、架橋高分子粒子は以下の方法で作成した。すなわち、脱塩水1500部に水溶性重合開始剤の過硫酸カリウム3.6部と分散安定

剤として陰イオン界面活性剤のラウリルナトリウム（商品名：エマール 0 花王株式会社製）1部を添加し均一に溶解させた後、エチレングリコールジメタクリレート65部、メチルメタクリレート10部、1,4-ブタンジオールジアクリレート5部およびジビニルベンゼン20部の混合溶液を加え、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら70℃で12時間重合反応を行った。

【0064】反応率は98%で、得られた粒子の平均粒径は0.45 μm 、粒度分布値は1.05であった。得られた粒子はほぼ球状であった。次いで、得られた粒子の水スラリーを50℃に冷却し、ポリアクリル酸ナトリウム/メトキシポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコールモノメタクリレート共重合体の部分アンモニウム中和物1部を加え、1時間攪拌処理した後、エチレングリコール2000部を加え、加熱減圧下で水を留去した。

【0065】合成炭酸カルシウムおよび天然炭酸カルシウムのモース硬度は3、球状シリカ粒子のモース硬度は6、 δ -アルミナ粒子のモース硬度は9であった。

【0066】[ポリエステルフィルムの製造] 得られたポリエステル原料を、表1の粒子含有量となるようにブレンドし、A層用およびC層のポリエステル原料とした。この時粒子を含有しない原料として極限粘度0.63のものをを用いた。また、B層用の原料として、A層原料と同組成の原料8部と極限粘度0.59のポリエステル92部とをブレンドした原料を用いた。A層およびB

層用原料を、それぞれ常法により乾燥し、別個の溶融押出機により、溶融押出して（A/B/A）または（A/B/C）の2種3層積層の無定形シートを得た。

【0067】次いで、上記の無定形シートをフィルムの流れ方向（縦方向）に85℃で2.9倍、さらに縦方向に76℃で1.20倍延伸し、横方向に110℃で4.4倍延伸し、215℃で3秒間熱処理を行い、さらに200℃で3%横方向に弛緩処理して二軸配向積層フィルムを得た。フィルムの全厚さは13.0 μm 、それぞれの層厚みは表1にまとめたとおりであった。また、実施例1において、得られたフィルムのA層の極限粘度は0.610、B層の極限粘度は0.564であった。

【0068】実施例7

実施例1の原料、層厚み構成で、長手方向の延伸倍率を大きくし、横方向の延伸倍率を小さくして、フィルムを作成した。

比較例8

実施例1のA層原料を用いて、厚さ15 μm の単層フィルムを製造した。製膜条件は実施例1と同様とした。実施例および比較例で得られたフィルムに磁性層を塗布して磁気テープを得、その特性を評価した。下記表1～3にそれぞれのフィルムの特性と、磁気テープの評価結果を示した。

【0069】

【表6】

表 1

	A層 C層中の 粒 子 種	平均粒径 (μm)	粒度分布 (-)	含有量 (重量%)	層 構 成 (厚み構成 μm)
実施例 1	合成炭酸カルシウム	0.41	1.55	0.60	A/B/C
	合成炭酸カルシウム	0.70	1.65	0.06	(1.5/11/0.5)
	δ 型アルミナ	0.06		0.30	
実施例 2	球状架橋高分子	0.45	1.05	0.35	A/B/C
	合成炭酸カルシウム	0.70	1.65	0.07	(1.5/11/0.5)
	δ 型アルミナ	0.06		0.30	
実施例 3	合成炭酸カルシウム	0.41	1.55	0.60	A/B/C
	合成炭酸カルシウム	0.60	1.60	0.09	(1.4/11/0.6)
	δ 型アルミナ	0.06		0.30	
実施例 4	合成炭酸カルシウム	0.41	1.55	0.55	A/B/A
	合成炭酸カルシウム	0.70	1.65	0.06	(1.3/10.4/ 1.3)
	δ 型アルミナ	0.06		0.30	
実施例 5	合成炭酸カルシウム	0.41	1.55	0.65	A/B/C
	合成炭酸カルシウム	0.70	1.65	0.06	(1.5/11/0.5)
実施例 6	合成炭酸カルシウム	0.41	1.55	0.95	A/B/C
	合成炭酸カルシウム	0.80	1.65	0.02	(1.5/11/0.5)
	δ 型アルミナ	0.06		0.30	

【0070】

【表 7】

表 2

	A層 C層中の 粒 子 種	平均粒径 (μm)	粒度分布 (-)	含有量 (重量%)	層構成 厚み構成 μm
比較例 1	合成炭酸カルシウム	0.65	1.65	0.50	A/B/C
	δ 型アルミナ	0.06		0.30	(1.5/11/0.5)
比較例 2	合成炭酸カルシウム	0.41	1.55	0.50	A/B/C
	球状シリカ	0.80		0.06	(1.5/11/0.5)
	δ 型アルミナ	0.06		0.30	
比較例 3	合成炭酸カルシウム	0.41	1.55	0.50	A/B/C
	合成炭酸カルシウム	0.50		0.15	(1.5/11/0.5)
	δ 型アルミナ	0.06		0.35	
比較例 4	合成炭酸カルシウム	0.35	1.60	0.65	A/B/C
	合成炭酸カルシウム	0.90		0.05	(1.5/11/0.5)
	δ 型アルミナ	0.06		0.30	
比較例 5	合成炭酸カルシウム	0.41	1.55	0.60	A/B/A
	炭酸カルシウム	1.5		0.07	(1/11/1)
	δ 型アルミナ	0.06		0.30	
比較例 6	合成炭酸カルシウム	0.90	1.65	0.30	A/B/C
	合成炭酸カルシウム	1.2		0.10	(1.3/11/0.7)
	δ 型アルミナ	0.06		0.30	
比較例 7	合成炭酸カルシウム	0.41	1.55	1.8	A/B/A
	合成炭酸カルシウム	0.80		0.03	(1/11/1)
比較例 8	合成炭酸カルシウム	0.41	1.55	0.40	A/B/C
	合成炭酸カルシウム	0.80		0.60	(1.3/11/0.7)

【0071】

【表 8】

表 2

	非 接 触 式 表 面 粗 度 (nm)				ヤング率 (GPa)		引張り破断 伸度 (%)	
	R M S		P-V		長手 方向	幅 方向	長手 方向	幅 方向
	A層側	C層側	A層側	C層側				
実施例 1	20	16	280	260	4.9	6.5	140	85
実施例 2	19	15	310	270	5.0	6.5	120	83
実施例 3	20	15	240	220	5.1	6.5	115	80
実施例 4	19	19	270	260	4.9	6.4	125	88
実施例 5	19	15	290	250	4.9	6.3	130	90
実施例 6	23	18	340	290	4.3	6.2	135	88
実施例 7	20	16	290	260	5.7	5.8	110	105
比較例 1	24	21	380	360	4.8	6.3	125	85
比較例 2	21	17	230	220	4.9	6.2	120	85
比較例 3	19	14	220	210	4.9	6.3	120	83
比較例 4	21	16	370	350	4.8	6.3	125	80
比較例 5	31	24	450	420	4.7	6.2	120	82
比較例 6	34	31	430	410	4.6	6.0	135	88
比較例 7	28	27	390	380	4.7	6.1	130	81
比較例 8	38	36	490	470	4.6	6.1	130	83
比較例 9	23	23	310	310	4.8	6.2	145	95

【0072】

【表 9】

表 3

	磁 気 記 録 特 性		摩 耗 特 性	ス リ ット 性	耐擦傷性	走行性
	電磁変換 特 性	ドロップ ア ウ ト				
実施例 1	A	A	A	A	5	A
実施例 2	A	A	B	A	5	A
実施例 3	A	A	A	A	5	B
実施例 4	B	A	A	A	5	A
実施例 5	A	A	A	A	3	A
実施例 6	A	B	B	A	4	A
実施例 7	A	B	A	B	5	A
比較例 1	B	B	A	A	4	B
比較例 2	A	B	D	B	5	A
比較例 3	B	B	A	A	4	C
比較例 4	B	C	C	A	4	A
比較例 5	C	C	B	B	5	A
比較例 6	C	B	B	B	3	A
比較例 7	B	B	C	B	2	A
比較例 8	C	B	A	B	2	A
比較例 9	B	C	A	C	4	A

【0073】

【発明の効果】本発明のフィルムは、例えば磁気記録媒体用ベースフィルムとして使用した場合、磁気記録媒体としての巻き特性、走行性および電磁変換特性を高度に満足でき、かつフィルム製造時および磁気記録媒体製造

時のスリット性に優れ、ドロップアウト発生防止の点で優れており、擦り傷や摩耗粉の発生が極めて少なく、しかも生産性、コスト面で優れたものであり、その工業的価値は非常に大きい。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AA01B AA01C AA08B AA08C
 AA19 AK41B AK41C AK41K
 AL05 BA02 BA03 BA10A
 BA10B BA10C BA25 DD07
 DE01B DE01C DE04 EJ38
 GB41 JK12B JK12C JK14
 YY00B YY00C